

## (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
29. Januar 2004 (29.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/009524 A1(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07C 45/48, (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007455

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
10. Juli 2003 (10.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 32 750.5 18. Juli 2002 (18.07.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

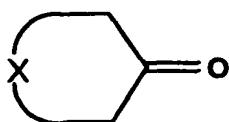
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WARTINI, Alexander [DE/DE]; Ladenburgerstr. 20, 69120 Heidelberg (DE). EBEL, Klaus [DE/DE]; Kranichweg 23, 68623 Lampertheim (DE). HIEBER, Gisela [DE/DE]; Bachstr.34, 69121 Heidelberg (DE). WEIGL, Hagen [DE/DE]; Bodelschwinghstrasse 15b, 68526 Ladenburg (DE).Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht

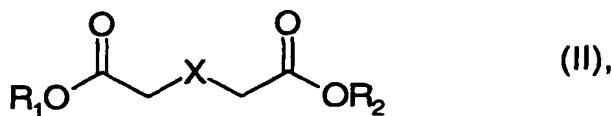
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MACROCYCLIC KETONES BY MEANS OF DIECKMANN CONDENSATION IN THE GAS PHASE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MAKROCYCLISCHEN KETONEN DURCH DIECKMANN-KONDENSATION IN DER GASPHASE



(I),



(II),

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing macrocyclic ketones of general formula (I) by direct cyclisation of compounds of general formula (II) in the gas phase on a heterogeneous catalyst. In general formula (I), X represents a monounsaturated or polyunsaturated or saturated C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub> alkyl radical which can be optionally substituted by a C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl radical, and in general formula (II), R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> can respectively be the same or different and represent hydrogen or C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl, and X has the above-mentioned designation.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von makrocyclischen Ketonen der allgemeinen Formel (I), wobei X einen ein- oder mehrfach ungesättigten oder gesättigten

C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub>-Alkylrest bedeutet, der gegebenenfalls durch einen C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest substituiert sein kann, durch direkte Cyclisierung von Verbindungen der allgemeinen Formel (II), wobei R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> jeweils unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl bedeuten und X die oben angegebene Bedeutung besitzt, in der Gasphase an einem heterogenen Katalysator.

WO 2004/009524 A1

Verfahren zur Herstellung von macrocyclischen Ketonen durch Dieckmann-Kondensation in der Gasphase

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von macrocyclischen Ketonen ( $C_{13}$ - $C_{20}$ ) durch Dieckmann-Kondensation in der Gasphase an einem heterogenen Katalysator. Das Verfahren 10 findet insbesondere Anwendung bei der Herstellung von Riechstoffen, beispielsweise Zibeton und Exalton, die in breiten Bereichen der Parfüm- und Kosmetikindustrie eingesetzt werden.

Die bisher angewandten Synthesemethoden basieren zumeist auf 15 einer konventionellen intramolekularen Kondensationsreaktion, wie der Dieckmann-Kondensation in der Flüssigphase.

Die Synthese beispielsweise von Zibeton durch Dieckmann-Cyclisierung von 9-Octadecen-1,18-dicarbonsäuredialkylestern 20 und anschließende Verseifung und Decarboxylierung des entsprechenden erhaltenen  $\beta$ -Ketoesters ist schon lange bekannt (z.B.: J. Tsuji, Tetrahedron Lett., 21, 2955-2958 (1980); Y. Choo, J. Am. Oil Chem. Soc. 71, 911-913 (1994))

25 Von H.W. Bost (Perfumer & Flavorist, 1982, 7, 57) wird eine Reaktion eines gesättigten Diesters in der Gasphase an einem Thoriumoxid-Katalysator beschrieben. Die Ausbeuten liegen hier aber mit 14 % deutlich niedriger als in den gängigen Cyclisierungen unter Hochverdünnung.

30 Die bislang bekannten Methoden zur Herstellung von macrocyclischen Ketonen aus linear endständigen Diestern haben jedoch folgende gravierende Nachteile:

35 1) Es muss eine starke Base in stöchiometrischer Menge eingesetzt werden.

2) Die Reaktion muss zur Erzielung guter Ausbeuten unter hoher Verdünnung durchgeführt werden.

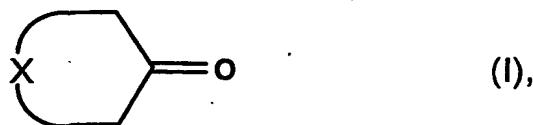
3) Der intermediär gebildete  $\beta$ -Ketoester muss in einem 40 getrennten Schritt verseift und decarboxyliert werden.

4) Bei der Gasphasenreaktion werden extrem niedrige Ausbeuten erzielt. Der verwendete Katalysator ist teuer.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es ein Herstellverfahren 45 für makrocyclische Ketone zu entwickeln, dass eine vereinfachte, wirtschaftlichere Herstellweise ermöglicht.

Die Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst, durch ein Verfahren zur Herstellung von makrocyclischen Ketonen der allgemeinen Formel I

5



wobei

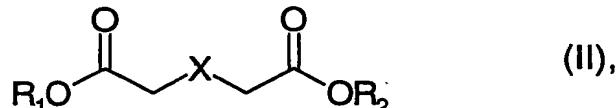
10

X einen ein- oder mehrfach ungesättigten oder gesättigten C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub>-Alkylrest bedeutet,  
der gegebenenfalls durch einen C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest substituiert sein kann,

15

durch direkte Cyclisierung von Verbindungen der allgemeinen Formel II

20



wobei

25 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> jeweils unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl bedeuten und X die oben angegebene Bedeutung besitzt

in der Gasphase an einem heterogenen Katalysator.

30

Dabei werden die linear endständigen Dicarbonsäuren, Monoester-monocarbonsäuren bzw. die Dialkylester der allgemeinen Formel II verdampft und in der Gasphase an heterogenen Katalysatoren direkt zum Keton cyclisiert.

35

Unter einem ein- oder mehrfach ungesättigten oder gesättigten C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub>- Alkylrest versteht man beispielsweise einen

-(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>-

40 -(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>-

-CH(CH<sub>3</sub>)-(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>-

-CH=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-CH=CH-

-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-

-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-CH=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>- oder einen

45 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-Rest,

bevorzugt einen -(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>- oder einen -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-CH=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-Rest.

Unter einem C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest versteht man, wenn nicht anders angegeben, einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen. Bevorzugt sind die Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, t-Butyl-, Pentyl- oder die Hexyl-  
5 gruppe.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden durch das erfindungsgemäße Verfahren die Riechstoffe Exalton (Cyclopentadecanon) oder Cibeton (cis-9-Cycloheptadecen-1-on) hergestellt.

10

Die Herstellung der Verbindungen der Formel II erfolgt nach an sich bekannten Methoden, wie sie in der Literatur (z.B. JAOCS, Vol. 71, No. 8 (1994), S. 911-913 oder Tetrahedron Lett. Vol. 21, (1980), S. 2955-2958) beschrieben sind, und zwar 15 unter Reaktionsbedingungen, wie sie für die Synthese bekannt und geeignet sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

Die Ausgangsstoffe der Verbindungen der Formel II können 20 gewünschtenfalls auch *in situ*, ohne vorherige Isolierung der Verbindungen der Formel II direkt weiter zu den Verbindungen der Formel I umgesetzt werden.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass 25 die normalerweise bei einer in Lösung durchgeföhrten Dieckmann-Kondensation üblichen Schritte Cyclisierung, Verseifung und anschließende Decarboxylierung in einem einzigen Schritt in der Gasphase, ohne Isolierung der jeweiligen Zwischenprodukte stattfinden. Der weitere Vorteil besteht darin, dass weniger 30 Lösungsmittel benötigt wird, was zu einem Kostenvorteil und einer reduzierten Abfallmenge führt, die gegebenenfalls aufgearbeitet werden müsste.

Das Verfahren kann sowohl in der Wirbelschicht als auch im 35 Festbett durchgeführt werden. Vorzugsweise findet die Umsetzung jedoch im Festbett statt.

Die Cyclisierung wird bei Temperaturen von 200 bis 600°C, bevorzugt 250 bis 500°C, durchgeführt. Grundsätzlich ist die Reaktion 40 sowohl im Vakuum, bei Normaldruck und unter erhöhtem Druck möglich. Zur einfacheren Verdampfung der hochsiedenden Edukte ist die Umsetzung im Vakuum oder bei Normaldruck vorzuziehen.

Die Reaktion kann gegebenenfalls unter Zugabe geringer Mengen 45 Wasser durchgeführt werden, um nach der Cyclisierung Ester-hydrolyse-Schritte zu begünstigen. Das Wasser kann dabei auf einmal oder in mehreren Schritten an einem beliebigen Punkt

des Verfahrens, jedoch bevor das Gemisch den Katalysator vollständig passiert hat, zugegeben werden (z.B. enthält II bereits Wasser oder Wasser wird im Verdampfer zugesetzt).

5 Geeignete Katalysatoren für das erfindungsgemäße Verfahren sind alle Heterogenkatalysatoren, welche Aktivkomponenten enthalten, die in der Lage sind Carbonsäuren, Carbonsäureester oder Carbonsäurenitrile in der Gasphase zu Ketonen umzusetzen. Beispiele für solche Aktivkomponenten sind Oxide, Hydroxide oder Carboxylate

10 der Nebengruppen I-VIII, oder der II., III. und IV. Hauptgruppe. Bevorzugt werden Oxide, Hydroxide oder Carboxylate der I. bis VIII. Nebengruppe eingesetzt, insbesonders bevorzugt der der IV. Nebengruppe. Die Katalysatoren sind oft noch mit weiteren Komponenten (z.B. Oxide der I. Hauptgruppe) dotiert und können

15 sowohl als Vollkontakte, als auch als Trägerkatalysatoren eingesetzt werden. Als Trägermaterialien kommen in der Katalysatorchemie übliche Materialien beispielsweise  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Frage.

20 Mit besonderem Vorteil verwendet man  $\text{TiO}_2$ , insbesondere mit Alkali- oder Erdalkalimetalloxiden dotiertes  $\text{TiO}_2$ , d.h. etwa 2 bis 10 Gew.-%  $\text{Na}_2\text{O}$  und/oder  $\text{K}_2\text{O}$  enthaltendes  $\text{TiO}_2$ . Die Herstellung der Katalysatoren erfolgt gemäß den in EP 352 674 beschriebenen Verfahren.

25 Zur Durchführung des Verfahrens wird die Verbindung II als Flüssigkeit oder als Schmelze oder als Lösung in einem inerten organischen Lösungsmittel, beispielsweise Toluol oder Tetrahydrofuran verdampft und anschließend gegebenenfalls in Gegenwart

30 eines inerten Gases oder Gemische verschiedener inerter Gase, wie Stickstoff, Kohlendioxid oder Helium bei der gewünschten Reaktionstemperatur gasförmig über den fest angeordneten Katalysator oder durch einen Gasstrom aufgewirbelten Katalysator geleitet. Um nach der Cyclisierung Esterhydrolyse-Schritte zu

35 begünstigen, kann die Reaktion unter Zusatz geringer Mengen Wasser durchgeführt werden. Vorteilhaft arbeitet man mit 0 bis 30 Gew.-% Wasser, bevorzugt mit 5 bis 15 Gew.-% Wasser bezogen auf die Menge an eingesetztem II.

40 Die Reaktionsprodukte werden mittels geeigneter Kühlvorrichtungen kondensiert oder mit einem geeigneten Lösungsmittel niedergeschlagen (Quench) und anschließend fraktioniert destilliert. Reaktionsprodukte mit noch unumgesetztem Ausgangsmaterial lassen sich gegebenenfalls erneut ohne weitere Reinigung direkt in die

45 Cyclisierungsreaktion zurückführen.

Das Verfahren kann sowohl kontinuierlich als auch als Batch-Verfahren durchgeführt werden. Bevorzugt ist jedoch die kontinuierliche Fahrweise.

5 Das erfindungsgemäße Verfahren benötigt keine stöchiometrische Menge starker Basen keine Lösungsmittel oder sonstige Hilfsstoffe und liefert direkt die makrocyclischen Ketone in guten Ausbeuten und Selektivitäten.

#### 10 Beispiele

Beispiel 1: Herstellung von Exalton aus 1,16-Hexadecandisäure-diethylester

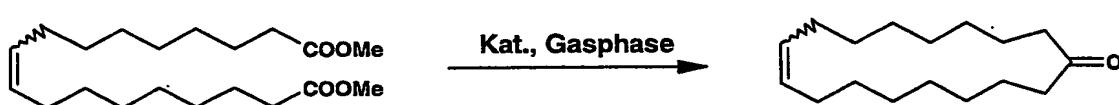
15



20 Eine Lösung von 10 g 1,16-Hexadecandisäurediethylester in 120 ml Tetrahydrofuran wurde in einem Gasphasen-Rohrreaktor bei 270°C verdampft und mit Stickstoff bei 350°C über einen Katalysator ( $TiO_2 + 2\% K_2O$ ) geleitet. Anschließend wurde kondensiert und fraktioniert destilliert. Die Ausbeute betrug 78 % bei einer  
25 Selektivität von > 90 %.

Beispiel 2: Herstellung von Zibeton aus 1,18-Octadec-9-en-dicarbonsäuredimethylester

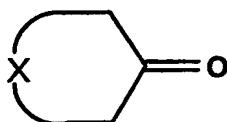
30



35 Eine Lösung von 1,18-Octadec-9-endicarbonsäuredimethylester in Toluol in einem Volumenverhältnis von 1:9 wurde soweit mit Wasser gesättigt, dass es gerade nicht mehr zu einer Phasentrennung kommt. Diese Lösung wurde bei 380°C in einem Gasphasen-Rohrreaktor verdampft und mit Stickstoff bei 450°C über einen Katalysator  
40 ( $TiO_2 + 2\% K_2O$ ) geleitet. Anschließend wurde kondensiert und fraktioniert destilliert. Die Ausbeute betrug 45 % bei einer Selektivität von 70 %.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von makrocyclischen Ketonen der  
 5 allgemeinen Formel I



(I),

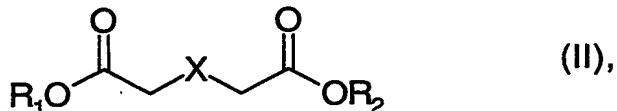
10

wobei

15 X einen ein- oder mehrfach ungesättigten oder gesättigten  
 C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub>-Alkylrest bedeutet, der gegebenenfalls durch einen  
 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest substituiert sein kann,

durch direkte Cyclisierung von Verbindungen der allgemeinen  
 Formel II

20



25

wobei

30 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> jeweils unabhängig voneinander gleich oder verschieden  
 sein können und Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl bedeuten und  
 X die oben angegebene Bedeutung besitzt, in der Gasphase  
 an einem heterogenen Katalysator.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei Temperaturen von 200 bis 600°C stattfindet.

35 3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator ein Festbettkatalysator verwendet wird.

40 4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator ein Heterogenkatalysator, enthaltend als Aktivkomponenten Oxide, Hydroxide oder Carboxylate der I. bis VIII. Nebengruppe, oder der II., III. und IV. Hauptgruppe, eingesetzt wird.

45

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator ein Heterogenkatalysator enthaltend als Aktivkomponenten Oxide, Hydroxide oder Carboxylate der Nebengruppen I. bis VIII. eingesetzt wird.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator ein Heterogenkatalysator, enthaltend als Aktivkomponenten Oxide, Hydroxide oder Carboxylate der IV. Nebengruppe, eingesetzt wird.
- 10 7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator mit Oxiden der I. Hauptgruppe dotiert ist.
- 15 8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator  $TiO_2$  verwendet wird.
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator mit Alkali- oder Erdalkali-  
20 metallociden dotiertes  $TiO_2$  verwendet wird.
10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen der Formel I, ausgewählt sind aus der Gruppe Exalton oder Cibeton.
- 25 11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen der Formel II ausgewählt sind aus der Gruppe 1,16-Hexadecandisäuredimethylester oder 1,18-Octadec-9-endicarbonsäuredimethylester.
- 30 12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in Gegenwart von 0 bis 30 Gew.-% Wasser bezogen auf die eingesetzte Verbindung der Formel II durchgeführt wird.

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/07455

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C07C45/48 C07C49/385 C07C49/587

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 1 702 843 A (LEOPOLD RUZICKA) 19 February 1929 (1929-02-19) the whole document ---	1,2,4-6
X	US 1 702 842 A (LEOPOLD RUZICKA) 19 February 1929 (1929-02-19) the whole document ---	1,2,4-6
Y	EP 0 352 674 A (BASF AG) 31 January 1990 (1990-01-31) cited in the application claims ---	1-12
Y	EP 0 400 509 A (BASF AG) 5 December 1990 (1990-12-05) claims 1-4 ---	1-12
		-/---

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 October 2003

Date of mailing of the international search report

14/10/2003

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bonnevalle, E

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/07455

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 251 111 A (BASF AG) 7 January 1988 (1988-01-07) page 2 -page 3; claims _____	1-12
Y	US 4 335 261 A (UEDA YOICHIRO) 15 June 1982 (1982-06-15) claim 9; examples 1,3 _____	1-12

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

 International Application No  
 PCT/EP 03/07455

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 1702843	A 19-02-1929	NONE		
US 1702842	A 19-02-1929	NONE		
EP 0352674	A 31-01-1990	DE	3825873 A1	01-02-1990
		DE	3920280 A1	03-01-1991
		CA	1331004 C	26-07-1994
		DE	58904053 D1	19-05-1993
		EP	0352674 A2	31-01-1990
		ES	2041906 T3	01-12-1993
		JP	2073031 A	13-03-1990
		JP	2834481 B2	09-12-1998
		US	4950763 A	21-08-1990
EP 0400509	A 05-12-1990	DE	3918015 A1	06-12-1990
		DE	59001156 D1	13-05-1993
		EP	0400509 A1	05-12-1990
		JP	2763383 B2	11-06-1998
		JP	3081242 A	05-04-1991
		US	5081311 A	14-01-1992
EP 0251111	A 07-01-1988	US	5120880 A	09-06-1992
		DE	3622012 A1	07-01-1988
		DE	3783814 D1	11-03-1993
		EP	0251111 A2	07-01-1988
US 4335261	A 15-06-1982	US	4745228 A	17-05-1988
		JP	1345650 C	29-10-1986
		JP	57024322 A	08-02-1982
		JP	61011937 B	05-04-1986

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/07455

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C07C45/48 C07C49/385 C07C49/587

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 1 702 843 A (LEOPOLD RUZICKA) 19. Februar 1929 (1929-02-19) das ganze Dokument ---	1,2,4-6
X	US 1 702 842 A (LEOPOLD RUZICKA) 19. Februar 1929 (1929-02-19) das ganze Dokument ---	1,2,4-6
Y	EP 0 352 674 A (BASF AG) 31. Januar 1990 (1990-01-31) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche ---	1-12
Y	EP 0 400 509 A (BASF AG) 5. Dezember 1990 (1990-12-05) Ansprüche 1-4 ---	1-12
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

<sup>o</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

<sup>A</sup> Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

<sup>E</sup> älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

<sup>L</sup> Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

<sup>O</sup> Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Aussistung oder andere Maßnahmen bezieht

<sup>P</sup> Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

<sup>T</sup> Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

<sup>X</sup> Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

<sup>Y</sup> Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

<sup>&</sup> Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

3. Oktober 2003

14/10/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bonnevalle, E

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/07455

**C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 251 111 A (BASF AG) 7. Januar 1988 (1988-01-07) Seite 2 -Seite 3; Ansprüche _____	1-12
Y	US 4 335 261 A (UEDA YOICHIRO) 15. Juni 1982 (1982-06-15) Anspruch 9; Beispiele 1,3 _____	1-12

**INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/07455

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
US 1702843	A 19-02-1929	KEINE			
US 1702842	A 19-02-1929	KEINE			
EP 0352674	A 31-01-1990	DE	3825873 A1		01-02-1990
		DE	3920280 A1		03-01-1991
		CA	1331004 C		26-07-1994
		DE	58904053 D1		19-05-1993
		EP	0352674 A2		31-01-1990
		ES	2041906 T3		01-12-1993
		JP	2073031 A		13-03-1990
		JP	2834481 B2		09-12-1998
		US	4950763 A		21-08-1990
EP 0400509	A 05-12-1990	DE	3918015 A1		06-12-1990
		DE	59001156 D1		13-05-1993
		EP	0400509 A1		05-12-1990
		JP	2763383 B2		11-06-1998
		JP	3081242 A		05-04-1991
		US	5081311 A		14-01-1992
		US	5120880 A		09-06-1992
EP 0251111	A 07-01-1988	DE	3622012 A1		07-01-1988
		DE	3783814 D1		11-03-1993
		EP	0251111 A2		07-01-1988
		US	4745228 A		17-05-1988
US 4335261	A 15-06-1982	JP	1345650 C		29-10-1986
		JP	57024322 A		08-02-1982
		JP	61011937 B		05-04-1986